

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-256556

(43)Date of publication of application : 13.10.1989

(51)Int.Cl.

C08L 51/00
C08K 13/00
// (C08K 13/00
C08K 3:18
C08K 3:00)
(C08K 13/00
C08K 3:18
C08K 5:16)

(21)Application number : 63-085669

(71)Applicant : TOYO KASEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 06.04.1988

(72)Inventor : ODA RYOZO
ASHIHARA TERUAKI

(54) EMULSION OF CARBOXYLATED CHLORINATED POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To make it possible to form an emulsion of high adhesive strength and good stability, by using a polymer obtained by neutralizing a carboxylated chlorinated polyolefin obtained by grafting an α,β -unsaturated carboxylic acid and/or a specified monomer onto a chlorinated polyolefin as an emulsifier.

CONSTITUTION: This emulsion is a carboxylated chlorinated polyolefin emulsion in which at least part of the emulsifier is constituted of a polymer obtained by neutralizing at least 50 chemical equivalent % of the carboxylic acid in a carboxylated chlorinated polyolefin obtained by grafting an α,β -unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride and/or a monomer having the formula: $\text{CH}_2=\text{CXY}$ (wherein X and Y are the same or different and are each H, Cl, an alkyl, an acetoxy, an ester, an amide or a hydroxyalkyl group) or another prepolymer onto a chlorinated polyolefin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平1-256556

⑤ Int. Cl.⁴

C 08 L 51/00
 C 08 K 13/00
 //(C 08 K 13/00
 3:18
 3:00)
 (C 08 K 13/00
 3:18
 5:16)

識別記号

LKQ

庁内整理番号

7731-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)10月13日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑭ 発明の名称 カルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン

⑯ 特 願 昭63-85669

⑰ 出 願 昭63(1988)4月6日

⑱ 発 明 者 織 田 充 三 兵庫県姫路市船橋町6丁目8番地

⑲ 発 明 者 芦 原 照 明 兵庫県高砂市曾根町2381番3号

⑳ 出 願 人 東洋化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 水田 一孝

明 細 書

1. 発明の名称

カルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン

2. 特許請求の範囲

1. ポリオレフィン塩素化物に対して α , β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物と、及び/又は $\text{CH}_2=\text{CXY}$ なる一般式 (ただしXはYと同一か又は異なり、 X 又は Y は、 H , Cl , アルキル基、アセトキシ基、エステル基、アミド基、ヒドロキシアルキル基から選ばれる。) を持つモノマー又は他のプレポリマーをグラフト共重合して得られたカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物中のカルボン酸の50化学当量以上を中和した重合体を乳化剤の一部又は全部とするカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン。
2. ポリオレフィン塩素化物と使用するモノマーあるいはモノマー混合物の比が99〜50重量部/1〜50重量部であるカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物を使用する特許請求の範囲

第一項記載のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン。

3. ポリオレフィン塩素化物としてポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、合成イソブレンゴム、ポリブタジエンを均一又は不均一に塩素化したポリオレフィン塩素化物を使用する特許請求の範囲第一項記載のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン。
4. ポリオレフィン塩素化物の塩素含有率が5〜70重量%である特許請求の範囲第一項記載のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン。
5. α , β -不飽和カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸であり、モノマーがアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル又はジ(メタ)アクリレート又はエチレン、プロピレン、スチレン、ブテン-

1、オクテン-1、塩化ビニル、酢酸ビニルである特許請求の範囲第一項記載のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリオレフィン塩素化物に対して不飽和カルボン酸でグラフト共重合して製造されたカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物のカルボキシル基の50化学当量以上を中和したポリマーをエマルジョンの一部又はすべてとする安定かつ接着性の良好なカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョンに関するものである。

〔従来の技術〕

従来ポリオレフィンをベースポリマーとする安定かつ接着性良好なカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョンは未だ製造されていないが、本発明と化合物は異なるが接着剤として使用されるカルボキシル化エチレン酢酸ビニル共重合物のエマルジョンは存在する。

(特開昭52-142686号)

などの安定性の良好なエマルジョンを得ることを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はポリオレフィン塩素化物に対して α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物と、及び/又は $\text{CH}_2=\text{CXY}$ なる一般式(ただしXはYと同一か又は異なり、 $\overset{\text{X又はYは}}{\text{H,C,アルキル基、アセトキシ基、エステル基、アミド基、ヒドロキシアルキル基から選ばれる。})$ を持つモノマー又は他のプレポリマーをグラフト共重合して得られたカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物中のカルボン酸の50化学当量以上を中和した重合体を乳化剤の一部又は全部とするカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョンを提供するのである。

一般的にエマルジョンを大別して2通りの方法で製造される。その一つは直接乳化重合法であり、他はあらかじめ重合したポリマーを水中に分散する方法である。何れの方法も、従来は乳化剤あるいは保護コロイドが多く使用された。

〔発明が解決しようとする課題〕

従来から接着剤、コーティング剤として使用されているカルボキシル化エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョンは固形分が低かつたり、安定性が不足するなど接着剤として実用に供し難い問題点があり、更にエマルジョン中の固形分が低いとカルボキシル化後更にトルエンとエチレン酢酸ビニル共重合体とを加え、樹脂分の濃度を上昇せしめ、アルカリ、水を加えて乳化してエマルジョンを作製する必要があつた。本発明はポリオレフィンに対してそれ自身接着性が良好なポリオレフィン塩素化物をベースポリマーに選択して、高濃度のトルエン溶液などの有機溶媒に溶解し、カルボキシル化して親水性を付与し、水、アルカリを加えて乳化してエマルジョンを作製し、ポリプロピレン同志又はポリオレフィンとアルミニウム又は鉄などの金属を含む極性物質を接着する場合には接着力が著しく大であり、更にトルエンなどの有機溶媒の含有率が低く、かつ室温安定性や機械安定性

そのためエマルジョンからフィルムを作製すると得られたフィルム中に乳化剤がかなり残存しているため、その物理的、化学的性質に悪影響を与え、接着性能が低下する。

本発明は上記従来の欠点のない新規なカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョンに関するものである。

本発明に使用される乳化剤は高分子量重合体であり、接着性、耐水性、かつヒートシール性に優れている。従つて本発明によつて得られたエマルジョンは接着性などの多くの特徴を有する安定なものである。

本発明を更に詳細に説明すると、99~50重量部のポリオレフィン塩素化物の存在下、1~50重量部の α 、 β -不飽和カルボン酸及び/又はその無水物と、又は他のモノマー又はその混合物を溶媒とラジカル開始剤を使用してグラフト共重合して得られるカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物溶液100重量部、水1~1000重量部、それにカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物中のカ

ルボン酸に対して50化学当量以上の塩基性物質を加え、更に必要があれば0.1〜50重量部の界面活性剤を加えて攪拌乳化して得られるカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物のエマルジョンである。

この際カルボキシル化ポリオレフィン塩素化物は溶媒に溶解又は分散した状態でエマルジョン工程に入つた方が工業上有利である。

本発明のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物にはポリオレフィンを無水マレイン酸又は無水フマル酸等の α, β -不飽和カルボン酸によりグラフト共重合したものを塩素化したものも含まれる。

本発明に使用のポリオレフィン塩素化物としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、合成イソプレンゴム、エチレン-酢酸ビニル重合体等を最高70重量%まで均一、又は不均一に塩素化したものであり、例えば塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩素化エチ

レン-プロピレン共重合体、塩素化エチレン-酢酸ビニル共重合体などである。

本発明のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物の合成に使用される酸モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、モノメチルエステル、フマル酸モノエチルエステルなどの α, β 位にエチレン結合のある不飽和なカルボン酸及び無水マレイン酸などの α, β -不飽和カルボン酸無水物等である。これらは単独で又は混合して使用することが可能である。

特にアクリル酸、無水マレイン酸又はこれらの混合物を酸モノマーとして使用した場合、得られたグラフト共重合物はそのカルボン酸を中和したとき乳化剤としての機能に優れ、得られたエマルジョンの性能も優れており工業的利用価値が高い。

更に本発明のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物の中の酸価が10〜800mg KOH/g好ましくは50〜150mg KOH/gになるように酸モノマーを組合わせるとよい。

また酸モノマーとともにグラフト共重合する場合、そのモノマーとしては一般式 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ (ただしXはYと同一か又は異なり、 $\text{X}=\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$, アルキル基、アセトキシ基、エステル基、アミド基、あるいはヒドロキシアルキル基である。)を有する不飽和モノマーが用いられる。例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、オクテン-1、ブテン-1、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、ビニルクロロアセテートなどである。

本発明のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物を製造するための重合開始剤は従来のラジカル開始剤であり、例えばジークミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシオクトエート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレートなどのパーオキシエ

ステル、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシドである有機過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物がある。これらのラジカル開始剤の使用量はモノマー混合物重量基準で0.1〜15重量%である。重合は常温〜100℃の範囲で行うのが好ましい。

重合は溶液、懸濁、乳化、塊状何れの方法によつても行われるが、溶液重合の場合、溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素及びヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、 CCl_4 、塩化メチレンなどの塩素化炭化水素が用いられる。

本発明のエマルジョンの乳化剤であるカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物はポリオレフィン塩素化物に酸モノマーあるいは酸モノマーと他の重合可能なモノマーあるいは酸無水物と他の重合可能なモノマーあるいは酸モノマーと酸無水物と他の重合可能なモノマーがグラフト共重合したものと、これらのモノマーからなる置

合体とを含む重合体組成物であり、10～800mg KOH/gの酸価を有し、塩基性物質で中和することにより塩素化ポリオレフィンをエマルジョン化する際の乳化剤となる。

なおカルボキシ化ポリオレフィン塩素化物は重合体中に含まれるカルボン酸を塩基性物質によつて化学計算上50%以上、好ましくは80～100%中和すると乳化剤としての優れた機能を有し、得られたエマルジョンの性能は優れている。

上記の中和に使用される塩基性物質としては、アルカリ金属、アルカリ金属塩、アルカリ金属酸化物、アルコキシド、アルカリ金属塩基、アンモニウム又は水酸化アンモニウム、アンモニウム塩、エチルアミン類、ピロビルアミン類、エタノールアミン、エチルジアミン類、ピペリジン、ピロリジン、ピロール類、ポリエチレンジアミンなどが使用される。

本発明のカルボキシ化ポリオレフィン塩素化物を更に安定性、粒子径などの面から価値あるものとするために、界面活性剤を添加すること

が好ましい。界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ブロックコポリマー類などの非イオン界面活性剤があり、又陰イオン界面活性剤としては、例えば高級アルキル硫酸エステル類、アルキル、アリールポリオキシエチレン硫酸エステル塩類、高級脂肪酸塩類、アルキルアリールスルホン酸塩類、アルキルリン酸エステル塩類などがある。

界面活性剤の使用量は、例えば塩素化ポリプロピレンに対しては0.001～20%を添加すれば効果があり、又2種以上の界面活性剤を使用した場合の配合割合は、例えば陰イオン界面活性剤：非イオン界面活性剤＝1：0～5の如く広範囲に選ぶことができる。

また従来から使用されているボパール、ヒドロキシエチルセルローズ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子物質も保護コロイドとして使用される。

本発明のエマルジョンは従来の界面活性剤、保護コロイドの含有量が少いため、エマルジョンを構成する樹脂本来の特質が発揮され、接着剤、インキ、塗料ビヒクル、コーティング剤として有用である。

(実施例)

実施例1

内容積2ℓの4口フラスコを用い、下記により本発明のグラフト共重合反応を行った。

塩素化ポリプロピレン(塩素化度28%、 $M_w=5000\sim50000$)
の80%トルエン溶液(東洋化成工業株式会社製商品名「~~ポリプロピレン~~」)
(塩素化ポリプロピレン800g、トルエン200g) 500g

アクリル酸 86g

カヤエステル0-50(化薬ヌーリ株式会社製) 8g

塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液をフラスコに仕込んだ後アクリル酸を86g添加し、攪拌しながら90℃まで昇温し充分に塩素置換

を行った。ついで重合開始剤を注入して重合を開始し、以後1時間ごとに重合開始剤の残りを $\frac{1}{8}$ ずつ逐次添加して合計5時間の重合を行った。固形分82.7%、B型粘度計で測定した粘度が8.8ポイズ/25℃のアクリル酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液が得られた。

ここで得られたカルボキシ化ポリプロピレン塩素化物の酸価は88.5mg KOH/gであつた。上記より得られたトルエン溶液を反応液Aとする。

次にミキサー型乳化器に

反応液A(40℃) 100g

水(40℃) 187g

アンモニウム水(純度18.5%) 5g

ノイゲンEA-170(第一工業製薬株式会社製) 4g

を速かに仕込み、40℃に保温しながら10分間強力に攪拌し、白色のエマルジョンを得た。

このエマルジョンの固形分は28.5%で、粒子径は0.5～7 μ であり、1ヶ月間放置してもなんら変化はなかつた。

実施例1で得られたエマルジョンを60 μ 二軸延伸ポリプロピレンフィルム未処理面(東洋紡績株式会社製)、15 μ アルミニウム箔及び厚紙に接着剤の塗布量8 g/m^2 になるように塗布し、ヒートシールをして剝離試験をした。その結果を第一表に示した。

実施例2

実施例1と同様に反応液を合成したがアクリル酸量のみを8 g から12 g に変更した。さらに乳化時のアンモニア水量を5 g から1 g に変更した以外はすべて同様に乳化操作を行ったところ、固形分24.5%の白色安定な水性エマルジョンが得られた。このエマルジョンを使用して実施例1と同様に剝離強度を測定した。結果を第一表に示した。

実施例3

塩素化ポリプロピレンの種類を替えた以外は実施例1と同様に行つた。即ち塩素化ポリプロピレンの塩素化度28%、 $M_w=5000\sim50000$ (~~東洋化成工業株式会社製~~東洋化成工業株式会社製)を使用した。

マレイン酸8 g を添加した以外はすべて実施例1と同様に行つたところ実施例1と同様なエマルジョンを得た。このエマルジョンを使用して剝離強度を測定してその結果を第一表に示した。

実施例7

塩素化ポリプロピレンの種類を替えた以外は実施例1と同様に行つた。

塩素化ポリプロピレン、塩素化度84%、 $M_w=5000\sim50000$ 、~~東洋化成工業株式会社製~~(東洋化成工業株式会社製)を使用して本発明のエマルジョンを製造して実施例1と同様に剝離強度を測定してその結果を第一表に示した。

実施例8

塩素化ポリプロピレンの種類を替えた以外は実施例1と同様に行つた。即ち塩素化ポリプロピレンとして塩素化度24%、 $M_w=5000\sim50000$ (~~東洋化成工業株式会社製~~東洋化成工業株式会社製)を使用して本発明のエマルジョンを製造して実施例1と同様に剝離強度を測定して第一表に示した。

このエマルジョンを用いて実施例1と同様に剝離強度を測定した。その結果を第一表に示した。

実施例4

実施例1において、反応液合成の際、更に無水マレイン酸2 g を添加した以外はすべて実施例1と同様に行ない、実施例1と同様なエマルジョンが得られた。このエマルジョンを使用してヒートシール強度を測定して結果を第一表に示した。

実施例5

実施例1において、反応液合成の際、更にアクリル酸-2-ヒドロキシエチル5 g を添加した以外はすべて実施例1と同様に行つた所、実施例1と同様なエマルジョンが得られた。このエマルジョンを用いて剝離強度を測定した。その結果を第一表に示した。

実施例6

実施例1において、反応液合成の際、更にアクリル酸-2-ヒドロキシエチル5 g 、無水

実施例9

塩素化ポリプロピレンの種類を替えた以外は実施例1と同様に行つた。即ち塩素化ポリプロピレン、塩素化度30%、 $M_w=50000\sim500000$ (東洋化成工業株式会社製)を使用して本発明のエマルジョンを製造して実施例1と同様に剝離強度を測定して第一表に示した。

比較例1

ミキサ-型乳化器に、塩素化ポリプロピレン(塩素化度28%、 $M_w=5000\sim50000$)の60%トルエン溶液(東洋化成工業株式会社製)40 $^{\circ}C$ に保温100 g

水(40 $^{\circ}C$)187 g

ノイゲンEA-170(第一工業製薬株式会社製)10 g

を速かに仕込み、40 $^{\circ}C$ に保温しながら10分間強力に攪拌を行ない、白色のエマルジョンを得た。このエマルジョンの固形分は24.1%、粒子径は1.5 \sim 20 μ であり1時間放置すると一部分離し始めた。本比較例で得られたエマルジョンを60 μ 二軸延伸ポリプロピレンフィルム未処理面(東洋紡績株式会社製)15 μ アルミニウム箔及び厚紙に接着剤の塗布量8 g/m^2 になるよう塗布し、ヒートシールをして剝離試験を実施してその結果を第一表に示した。

第 一 表 (剝離強度)

実施例 No.	A (g/cm)	B (g/cm)	C (g/cm)
1	420	150	全点材破
2	480	200	全点材破
3	890	190	410
4	500	880	580
5	470	410	520
6	480	430	580
7	250	110	280
8	280	130	290
9	270	170	280
比較例	100	187	10

注 A : 二軸延伸ポリプロピレン/厚紙
 B : 二軸延伸ポリプロピレン/アルミニウム箔
 C : 二軸延伸ポリプロピレン同志

全点材破とは使用に供したポリプロピレンフィルムが剝離試験時、破損して試験ができない状態をいう。

未変性物で同条件で 50 g/cm
 である。

- (4) 室温安定性は 3 ヶ月以上安定であるが未変性物は 1 時間以内に分離する。
 (5) 粒径は 7 μ 以下のものが製造可能である。

特許出願人 東洋化成工業株式会社
 代理人 弁理士 水田 一 幸

〔 効果 〕

本発明の効果を纏めると下記の通りである。

- (1) カルボン酸を中和したカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物を乳化剤とする本発明のカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョンはカルボキシル化ポリオレフィン塩素化物の特徴である撥水性を持つ安定なエマルジョンであり、特に接着剤、インキ、塗料、ビヒクル、コーティング剤のほか塗料としても有用である。
 (2) 本発明のエマルジョンは耐水性ヒートシーラ性に優れている。
 (3) 第一表に示すように本発明品の剝離強度は 60 μ OPP (未処理面) 同志で 390 g/cm (10 g/m² の塗布量)
 未変性物では同条件で 120 g/cm
 60 μ OPP (未処理面) / 15 μ AL ホイルで 200 g/cm
 (同一塗布量)
 未変性物では同条件で 80 g/cm
 60 μ OPP (未処理面) / 紙で 420 g/cm (同塗布量)

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 6 8 年 5 月 24 日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和 6 8 年 特 許 願 第 85669 号

2. 発明の名称

カルボキシル化ポリオレフィン塩素化物エマルジョン

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

東洋化成工業株式会社

氏名 代表取締役社長 川 村 和 彦

4. 代理人 〒550

住所 大阪市西区江戸堀 1 丁目 18 番 12 号

オカデビル 4 階 408 号 水田特許事務所

氏名 (8841) 弁理士 水 田 一 幸

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明 細 書 中

(1) 3 頁下から 5 行目

「ポリオレフィン」を「ポリオレフィン塩素化合物」に訂正

(2) 3 頁下から 1 行目

「ニル共重合物」を「ニル共重合物」に訂正

(3) 5 頁 12 行目

「50 化学当量以上」を「50 化学当量多以上」に訂正

(4) 7 頁 1 行目

「50 化学当量」を「50% 化学当量^{9/}」に訂正

(5) 7 頁下から 4 行目～3 行目

「酢酸ビニル重合体等」を「酢酸ビニル共重合体等」に訂正

(6) 10 頁 6 行目

「0.1～15 重量」を「0.1～15 重量多」に訂正

(7) 15 頁下から 2 行目

「 $M_w=5000\sim30000$ 」を「 $M_w=50000\sim500000$ 」に訂正

(8) 19 頁下から 2 行目～末行

「試験時、破損して試験ができない状態をいう。」を「試験後破損して正確な剥離強度が測定できない結果をいう。」に訂正